

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-145342

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int.Cl.

C09D133/00
C09D 5/02
C09D161/20
C09D163/00
// C08G 59/14

(21)Application number : 05-315925

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1993

(72)Inventor : ASAKURA MAKOTO
KOJIMA TAKASHI
FUKUTOME KAZUMI
KONAKAWA TOMOO

(54) WATER-BASED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of forming a coating film excellent in flavor retention and processability and excellent in corrosion resistance, adhesion, sanitarness, etc.

CONSTITUTION: This coating composition is prepared by dispersing 100 pts.wt. carboxylic containing reactional product (A) comprising an aromatic epoxy resin and a carboxylic acrylic resin, 1-49 pts.wt. water-based polyester resin (B) having a weight-average molecular weight of 5,000-100,000 and a resin acid value of 10-100 and 1-49 pts.wt. (the total of components B and C is in the range of 2-50 pts.wt.) resol phenol/formaldehyde resin (C) prepared by reacting a phenol with a formaldehyde and having 1.0-4.0 methylol groups on the average per molecule in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145342

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/00	P G G			
5/02	P P U			
161/20	P H G			
163/00	P K C			
// C 0 8 G 59/14	N H F			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-315925

(22) 出願日 平成5年(1993)11月22日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 朝倉 信

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 児島 敬

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 福留 和美

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 風味保持性及び加工性に優れ、しかも耐食性、密着性、衛生性等にも優れた塗膜を形成し得る水性塗料を提供する。

【構成】 (A) 芳香族系エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂とからなるカルボキシル基含有反応生成物100重量部に対し、(B) 重量平均分子量5,000~100,000、樹脂酸価10~100の水性ポリエステル樹脂が1~49重量部、(C) 1分子当りの平均メチロール基数が1.0~4.0個であるレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が1~49重量部であって、かつ(B)および(C)成分の総和が2~50重量部の範囲となるように(A)、(B)および(C)成分を水性媒体中に分散せしめてなる水性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族系エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂とからなるカルボキシル基含有反応生成物100重量部に対し、

(B) 重量平均分子量5,000~100,000、樹脂酸価10~100の水性ポリエステル樹脂が1~49重量部、

(C) フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応せしめてなる、1分子当りの平均メチロール基数(アルキルエーテル化されたメチロール基も含む)が1.0~4.0個であるレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が1~49重量部であって、かつ(B)および(C)成分の総和が2~50重量部の範囲となるように

(A)、(B)および(C)成分を水性媒体中に分散せしめてなることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 (A) カルボキシル基含有反応生成物の製造に用いられる芳香族系エポキシ樹脂が、数平均分子量1,400~8,000を有するものである請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項3】 (B) 水性ポリエステル樹脂の水酸基価が10~300mgKOH/gで、かつガラス転移点が80℃以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性塗料組成物に関する。更に詳しくは本発明は、金属素材に直接又は下地塗料の上に塗布され、風味保持性、加工性等に優れた塗膜を形成し得る水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来、缶用塗料においては、耐食性、加工性、風味保持性等に優れた材料であるエポキシ系樹脂が、主として溶剤型塗料のバインダーとして使用されつつある。一方缶用の水性塗料においても、その優れた特質故にエポキシ系樹脂をバインダーとして使用することが種々提案されている。中でも缶内面用として適する塗料は、主としてエポキシ系樹脂を高酸価アクリル系樹脂により変性し、過剰のカルボキシル基をアンモニア又はアミンで中和し、これを水中に分散せしめた組成物である。例えば特開昭53-1228号公報には、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル発生触媒を用い、エポキシ樹脂の主鎖にカルボキシル基含有モノマーを含むアクリル系モノマーをグラフト重合させ、アンモニア、アミン等の塩基性化合物を用いて水中に分散させる方法が開示されている。また特開昭55-3481号公報及び特開昭55-3482号公報には、予めベンゾイルパーオキサイド等のラジカル発生触媒により重合せしめられた高酸価アクリル系樹脂とエポキシ樹脂とをエステル化触媒の下でエステル付加反応させ、得られる付加物の過剰のカルボキシル基をアンモニア、アミ

ン等の塩基性化合物で中和し、これを水中に分散させた組成物が開示されている。

【0003】而して上記技術で得られる水分散型エポキシ樹脂は、それ自体では通常の缶内面用塗料の乾燥過程における硬化が不充分であり、且つ金属との接着性に劣るため、両機能を向上させる材料としてアミノ樹脂やフェノール樹脂が組合されて使用されている。

【0004】例えば特開昭61-250023号公報には、一塩基性カルボン酸モノマーを共重成分として含有するアクリル樹脂と芳香族系エポキシ樹脂の結合物及びビスフェノール1分子当りメチロール基を3個ないしは4個有するフェノール樹脂を含有するフェノール樹脂を、アンモニア又はアミンの存在下に水性媒体中に分散させてなる分散体が開示されており、また特開昭61-268764号公報には、一塩基性カルボン酸モノマーを含有するアクリル樹脂及び芳香族系エポキシ樹脂の結合物とビスフェノール1分子当りメチロール基を3個ないしは4個有するフェノール樹脂を含有するフェノール樹脂との予備縮合物を、アンモニア又はアミンの存在下に水性媒体中に分散させてなる分散体が開示されている。しかしながら、これら公報に記載の分散体は、いずれも、加工性が不充分であり、従って該分散体を缶用水性塗料として、イージーオープン蓋、就中、ステイオンタブ蓋など高度な加工性を必要とする用途に使用することは困難である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、斯かる現状に鑑み、風味保持性及び加工性に優れ、しかも耐食性、密着性、衛生性等にも優れた塗膜を形成し得る水性塗料、特に缶内面用に適した水性塗料組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記特定のポリエステル樹脂およびレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂を配合することにより本発明の所期の目的を達成し得ることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づいて完成されたものである。

【0006】即ち、本発明によれば、(A) 芳香族系エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂とからなるカルボキシル基含有反応生成物100重量部に対し、(B) 重量平均分子量5,000~100,000、樹脂酸価10~100の水性ポリエステル樹脂が1~49重量部、(C) フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応せしめてなる、1分子当りの平均メチロール基数(アルキルエーテル化されたメチロール基も含む)が1.0~4.0個であるレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が1~49重量部であって、かつ(B)および(C)成分の総和が2~50重量部の範囲となるように(A)、(B)および(C)成分を水性媒体中に分散せしめてなることを特徴とする水性塗料組成物が提供される。

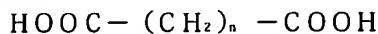
【0007】本発明において、(A) 成分である芳香族

エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とからなるカルボキシル基含有反応生成物は例えば以下に示す方法により得ることができる。

(1) 芳香族系エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂とを、有機溶剤溶液中、第3級アミンの存在下にエステル付加反応させる方法。

(2) 有機溶剤溶液中、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル発生剤の存在下に、芳香族系エポキシ樹脂にカルボキシル基含有アクリル系モノマーを含むラジカル重合性不飽和単量体をグラフト重合反応させる方法。

【0008】上記カルボキシル基含有反応生成物の製造に用いられる芳香族系エポキシ樹脂としては、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールとをアルカリ触媒の存在下に高分子量まで縮合させたもの、エピクロロヒドリンとビスフェノールとをアルカリ触媒の存在下に低分子量のエポキシ樹脂に縮合させ、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られたもの等の他、二塩基酸を組合せたエポキシエステル樹脂であってもよい。ここで二塩基酸としては、一般式



(式中、 n は1～12の整数を示す。)で示される化合物、具体的には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等やヘキサヒドロフタル酸等が好適に用いられる。ビスフェノールとしては、ビスフェノールA及びビスフェノールFが好適に使用され、また両者の混合物であってもよい。

【0009】本発明における芳香族系エポキシ樹脂の具体例としては、例えばシェル化学社製のエピコート1004(エポキシ当量約900、数平均分子量約1,400)、エピコート1007(エポキシ当量約1,700、数平均分子量約2,900)、エピコート1009(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,750)、エピコート1010(エポキシ当量約4,500、数平均分子量約5,500)等が挙げられる。

【0010】上記エポキシ樹脂1分子当りのエポキシ基の数は、特に制限されるものではなく、後記カルボキシル基含有アクリル系樹脂との反応形態により適宜選択される。即ち、該反応形態がエステル付加反応である場合には、上記エポキシ樹脂1分子当りエポキシ基は平均0.5～2個、好ましくは0.5～1.6個であるのがよい。また、該反応形態がエポキシ樹脂主鎖の水素引き抜きによるカルボキシル基含有アクリル系モノマーを含むアクリル系モノマーのグラフト反応である場合、上記エポキシ樹脂中にエポキシ基は実質上存在しなくてもよい。

【0011】また、上記エポキシ樹脂の数平均分子量は、通常1,400～8,000程度、好ましくは2,900～7,000程度である。エポキシ樹脂の数平均分子量が1,400より小さくなると、エポキシ樹脂に

起因する低分子成分が殺菌処理過程で缶内容物中に溶出し、衛生上好ましくないという傾向が生ずる。また逆に、エポキシ樹脂の数平均分子量が8,000より大きくなると、アクリル系樹脂やアクリル系モノマーとの反応時、粘度が高くなり過ぎ、安定な乳化が困難になるという傾向が生じる。

【0012】カルボキシル基含有反応生成物を得るための前記(1)エステル化反応において、カルボキシル基含有アクリル系樹脂としては、下記(a)群の如きカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体の少なくとも1種及び必要に応じてこれと共重合可能な(b)群の如きラジカル重合性不飽和単量体とを(共)重合させて得られるアクリル系樹脂を例示できる。

【0013】(a)アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等の如き α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸。

(b)①2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数が1～8個のヒドロキシアルキルエステル；

②メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、アクリル酸デシル等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数が1～24個のアルキル又はシクロアルキルエステル；

③アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチルアクリルアミド、 N -エチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド、 N -メトキシメチルアクリルアミド、 N -ブトキシメチルアクリルアミド等の如き官能性アクリル又はメタクリルアミド誘導体；

④スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の如き芳香族ビニル単量体；

⑤酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学社製)等の如きビニル単量体。

【0014】上記した不飽和単量体の好ましい組合せの例としては、例えば(イ)メタクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸、(ロ)スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸、(ハ)スチレン/アクリル酸エチル/メタクリル

10

20

30

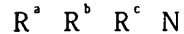
40

50

酸、(二)メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸等が挙げられる。

【0015】これらのカルボキシル基含有アクリル系樹脂の調製は、例えば上記した不飽和単量体をラジカル重合用開始剤の存在下に溶液重合により容易に行ない得る。上記カルボキシル基含有アクリル系樹脂の数平均分子量としては、通常5,000~100,000程度、また酸価は樹脂固形分で通常50~500程度の範囲内がよい。

【0016】上記(1)のエステル付加反応において用いられる第3級アミンとしては、一般式



(式中、 R^a 及び R^b は窒素原子に結合する炭素原子数1~2個の置換又は未置換の一価アルキル基を、 R^c は窒素原子に結合する炭素原子数1~4個の置換又は未置換の一価アルキル基を示す。)で示されるアミン類、例えばトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン(ジメチルアミノエタノール)、メチルジエタノールアミン、エチルメチルエタノールアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチル-3-ヒドロキシー-1-プロピルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチル-2-ヒドロキシー-1-プロピルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチル-1-ヒドロキシー-2-プロピルアミン等、その他N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、N-メチルピロール、N-メチルピペリジン等を例示でき、これらは1種単独で又は2種以上混合して使用される。これらの中でもトリメチルアミン及びジメチルエタノールアミンが特に好適である。

【0017】上記エステル付加反応において、使用される芳香族系エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂の固形分濃度としては、特に制限はなく、これら樹脂の最適粘度を有する範囲であることが望ましい。また第3級アミンは、芳香族系エポキシ樹脂のエポキシ基に対して通常0.1~1当量の範囲で使用するのが適当である。

【0018】上記エステル付加反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば芳香族系エポキシ樹脂の有機溶剤溶液とカルボキシル基含有アクリル系樹脂の有機溶剤溶液とを均一に混合せしめた後、第3級アミン水性溶液の存在下に通常60~130℃の反応温度において実質的にエポキシ基が消費されるまで約1~6時間反応を行なうことができる。

【0019】カルボキシル基含有反応生成物を得るための前記(2)のグラフト重合反応において使用するラジカル重合性不飽和単量体としては、前記(1)のエステル付加反応におけるカルボキシル基含有アクリル系樹脂を構成する(a)群及び(b)群の不飽和単量体と同様のものを挙げることができる。

【0020】上記グラフト重合反応において、芳香族系

エポキシ樹脂と前記ラジカル重合性不飽和単量体との使用割合としては、特に制限はないが通常前者：後者=95~70重量%：5~30重量%とするのがよい。この場合、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体は、全ラジカル重合性単量体中20~80重量%となるように使用するのがよい。またラジカル発生剤は、ラジカル重合性不飽和単量体に対して通常3~15重量%の範囲で使用するのがよい。

【0021】上記グラフト重合反応は、従来公知の方法で行なうことができ、例えば80~150℃の加熱された芳香族系エポキシ樹脂の有機溶剤溶液にラジカル発生剤を均一に混合せしめたラジカル重合性不飽和単量体を1~3時間要して添加し、更に同温度を1~3時間保持すればよい。

【0022】上記エステル付加反応及びグラフト重合反応において使用される有機溶剤としては、芳香族系エポキシ樹脂及びカルボキシル基含有アクリル系樹脂を溶解し且つこれら樹脂の反応物のカルボン酸塩を水で希釈する場合にエマルジョンの形成に支障を来さない水と混合し得る有機溶剤である限り、従来公知のものをいづれも使用できる。

【0023】上記有機溶剤としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤及びカルビトール系溶剤が好ましい。斯かる有機溶剤としては、より具体的には、イソプロパノール、ブチルアルコール、2-ヒドロキシー-4-メチルペンタン、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。また、前記以外の水と混合しない不活性有機溶剤も使用可能であり、斯かる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。

【0024】本発明において、上記(A)成分である反応生成物は、その生成物中の少なくとも一部のカルボキシル基が塩基性化合物で中和され水分散化される。なお(A)成分である反応生成物の樹脂酸価は30~100の範囲にあることが水分散性、塗膜性能などの点から好ましい。

【0025】上記カルボキシル基を中和するに用いられる塩基性化合物は、通常カルボキシル基の中和に用いられるものである限り従来公知のものを広く使用でき、例えば任意の第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ヘキシルアミン、モノエタノールアミン、プロパノールアミン、ベンジルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミ

ン、メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリブチルアミン、ジメチル n -ブチルアミン、トリプロピルアミン、 γ -ピコリン、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキサイド等である。斯かる中和剤の使用量としては、反応物中のカルボキシル基に対して通常 0.1~2 の中和当量で用いるのがよい。該中和剤による処理も、従来公知の方法により行ない得る。

【0026】本発明において、(B)成分である水性ポリエステル樹脂は、アルコール成分である多価のアルコールとして、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール、トリメチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、(水素化)ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル等を、一種もしくは二種以上の混合物として使用し、酸成分である多価のカルボン酸もしくははその無水物として、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、(無水)ハイミック酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)トリメリット酸、メチレンシクロヘキセントリカルボン酸(無水物)、(無水)ピロメリット酸等を、一種もしくは二種以上の混合物として使用し、両成分を反応

させ分子量を制御して得ることができる。

【0027】上記酸成分として、多価のカルボン酸もしくははその無水物のかわりに、これらの酸の低級アルキルエステルを使用し、エステル交換反応させることによって(B)水性ポリエステル樹脂を得ることができる。さらに必要に応じて安息香酸や α -ブチル安息香酸などの一塩基酸をカルボン酸成分として使用してもよい。また、上記アルコール成分およびカルボン酸成分に加え、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、アマニ油、トール油、ヤシ油等の油成分を加えて、3成分として反応させて得られるアルキッド樹脂であってもよい。また、上記で得られるポリエステル樹脂にアクリル樹脂をグラフトしたグラフト変性ポリエステル樹脂であってもよい。

【0028】(B)成分である水性ポリエステル樹脂は、樹脂酸価が10~100mgKOH/g、好ましくは15~50mgKOH/gの範囲で、重量平均分子量が5,000~100,000の範囲にあることが必要である。樹脂酸価が10未満では水性化が困難となり、一方、100を超えると塗膜の耐水性が劣る。重量平均分子量が5,

000未満では衛生性、フレーバー性が劣り、一方、100,000を超えると水性化が困難となり、また他の樹脂成分との相溶性が悪くなり均一な塗膜が得られなくなる。

【0029】(B)成分である水性ポリエステル樹脂は、特に限定されるものではないが、得られる塗膜の架橋密度、耐水性、可撓性などの点から水酸基価が10~300mgKOH/gの範囲にあり、ガラス転移温度が70℃以下であることが好ましい。

【0030】本発明における(C)成分であるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂(以下、「フェノール樹脂」ということがある)は、フェノール類とホルムアルデヒド類を触媒の存在下で付加縮合させたもので、メチロール基を有し、メチロール基はアルキルエーテル化されていてよく、1分子当りの平均メチロール基数(アルキルエーテル化されたメチロール基も含む。)が1.0~4.0個、より好ましくは1.5~2.5個のレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂である。上記1分子当りの平均メチロール基数が1.0個未満では、(アルキルエーテル化)メチロール基を有さないフェノール樹脂が多くなって硬化剤として効果的でなくなり、缶用途における殺菌処理工程で塗膜からフェノール樹脂が溶出し衛生上好ましくなくなり、一方、4.0個を超えると得られる塗膜の架橋密度が高くなって加工性が低下する。フェノール樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、数平均分子量400~2,500の範囲が好ましい。

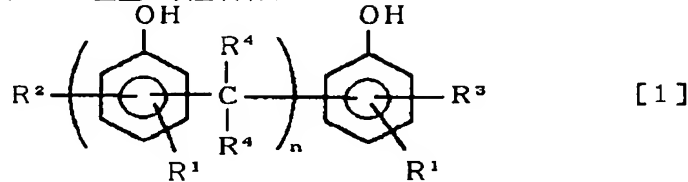
【0031】上記フェノール樹脂の製造に用いられる触媒としてはアンモニア、エチルアミン、ブチルアミン、ジエタノールアミン等のような有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の塩基性化合物、塩酸、リン酸、硫酸、酢酸、蓚酸等の酸性化合物、および有機酸(例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、ナフテン酸)の2価金属(例えば鉛、カルシウム、マンガン、錫、亜鉛、銅、マグネシウム、バリウム)の塩などが挙げられる。

【0032】上記フェノール樹脂の製造に用いられるフェノール類としては p -クレゾール、 o -クレゾール、 p -tertブチルフェノール、 p -エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール等の2官能性フェノール、石炭酸、 m -クレゾール、 m -エチルフェノール、3,5-キシレノール、 m -メトキシフェノール等の3官能性フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールB等の4官能性フェノール等が挙げられ、これらは1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0033】上記フェノール樹脂の製造に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはトリオキサンなどが挙げられ、1

種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0034】(C)成分のフェノール樹脂として、好ましいものの一つに、下記式〔1〕で示される化合物を50重量%以上、より好ましくは70重量%以上含有する*



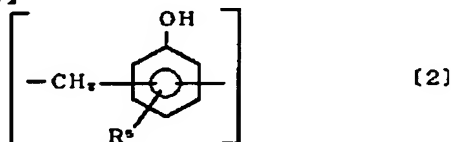
【0036】(式中、R¹ は水素原子または炭素原子数1～12のアルキル基、R²、R³ は炭素原子数1～6のアルキル基にてエーテル化されていてもよいメチロール基または水素原子、R⁴ は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基、nは1～15の整数を表わす。)

【0037】上記式〔1〕の化合物を主成分とするフェノール樹脂は、アルカリ触媒の存在下でフェノール類にホルムアルデヒド類を付加縮合させて得られるが、室温ないし60℃程度の比較的低温でフェノール類のジメチロール化物を高収率で生成させた後、縮合を進める方法、あるいは他の公知の合成手段を取ることができる。このようなフェノール樹脂の生成反応条件は、前記要件を満足する範囲で自由に選定することができる。勿論特定のn数のフェノール樹脂が高収率で得られる反応条件下で反応し、さらに常法により精製し、実質的に単体として使用しても何らさしつかえない。またフェノール類の種類を変えたものあるいはn数を変えたもの等2種類以上作成し、混合して用いることもできる。

【0038】(C)成分のフェノール樹脂として、好ましいもう一つのものとして、下記一般式〔2〕又は〔3〕

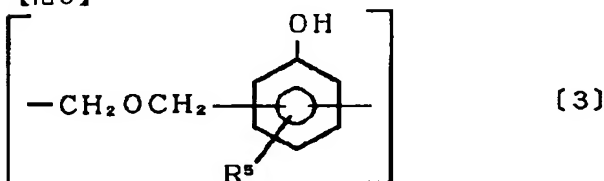
【0039】

〔化2〕



【0040】

〔化3〕



【0041】〔上記各式中、R⁵ は同一又は異なって、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基又は下記一般式〔4〕

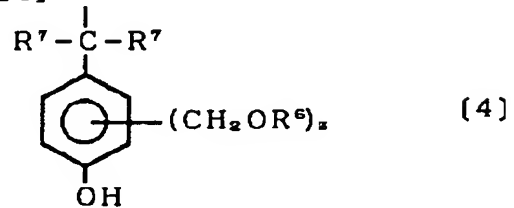
【0042】

* フェノール樹脂が挙げられる。

【0035】

〔化1〕

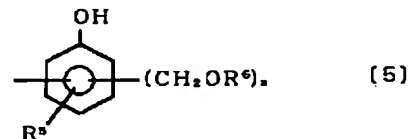
〔化4〕



【0043】(式中、R⁶ は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基、R⁷ は同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基、zは0又は1を示す。)で表わされる基である。)で表わされる2価の基を繰返し単位とし、1分子中における〔2〕式の基の単位数xが0～6であり、〔3〕式の基の単位数yが2～14であって、かつxとyとの和が4～20の整数である実質的に直鎖状であり、分子両末端がそれぞれ下記一般式〔5〕

【0044】

〔化5〕



【0045】(式中、R⁵、R⁶ およびzはそれぞれ前記の意味を有する。)で表わされる基によって封鎖されてなるレゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

【0046】上記レゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒド類を前記有機酸の2価金属の塩(以下、「有機酸金属塩」という)を触媒として弱酸性下において反応させることにより得ることができる。フェノール類とホルムアルデヒド類を有機酸金属塩を触媒として反応させるために好ましい反応条件は、フェノール類とホルムアルデヒド類の配合モル比がフェノール核1.0モルに対してホルムアルデヒド類1.0モル以上3.0モル以下であり、反応温度が80～140℃、反応時間が1～10時間であって、さらに常圧下または減圧下で水分や未反応原料を除去しながら樹脂化反応を完結させることである。

【0047】上記反応において有機酸金属塩触媒に加え

て、通常酸触媒として使用される塩酸、硫酸などの無機酸および安息香酸、サリチル酸、しゅう酸、マレイン酸、パラトルエンスルホン酸などの有機酸等から選ばれた1種または2種以上を併用することも可能である。また反応系を弱酸性、通常、pH3.5～6.8、好ましくは4.5～6.0にするためにアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物や酸化物、アンモニアおよびアミン化合物などの塩基性触媒のうちから1種または2種以上を少量併用することもできる。また上記反応における、上記有機酸金属塩の使用量は、通常はフェノール類1モルに対して0.0005～0.01モルである。

【0048】本発明の水性塗料組成物は、上記(A)、(B)および(C)成分を水性媒体中に分散させてなるものである。(A)、(B)および(C)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対し、(B)成分が1～49重量部、好ましくは2～35重量部であり、(C)成分が1～49重量部、好ましくは2～20重量部であって、かつ(B)および(C)成分の総和が2～50重量部、好ましくは4～40重量部である。(B)成分の配合量が1重量部より少ないと形成される塗膜の柔軟性が充分でなく加工性が低下し、一方(B)成分の配合量が49重量部より多くなると塗膜が軟化し、蒸気殺菌工程中に白化やブリストの発生が起こりやすくなり衛生性の点でも劣る。(C)成分の配合量が1重量部より少ないと形成される塗膜の硬度が充分でなく、耐食性、耐水性及びゲル分率の低下を起しやすくなり、一方(C)成分の配合量が49重量部より多くなると塗膜の加工性が低下するとともに衛生性の点でも劣る。また(B)および(C)成分の総和が50重量部を超えると衛生性が劣る。

【0049】本発明組成物の樹脂固形分濃度は特に限定されるものではないが、通常約15～40重量%の範囲が好ましい。

【0050】本発明の水性塗料組成物には、有機溶剤が配合されていてもよいが、その配合量は環境汚染の観点から組成物中20重量%以下の範囲であることが望ましい。更に本発明の組成物には、必要に応じ一般に使用される添加剤、例えば凝集防止剤、流れ調整剤、顔料等を適宜配合し得る。

【0051】本発明の水性塗料組成物は、当該技術分野で既知の種々の技術により、種々の基材に適用され得る。例えば本発明の組成物は、就中アルミニウム、チンフリースチール、電界錫プレート圧延板等から製造されている主として金属製の缶を使用する製缶産業において使用することができる。

【0052】食品、コーヒー、ビール、その他の飲料を包装及び出荷するために使用される缶は、主としてスリーピース又はツーピース式の打抜き及びアイロン処理(D&I)の種類のものである。スリーピース(本体、

蓋及び底)から作られた缶は、金属シートを缶の形に成形する前にロールコーティングすることができるし、又は部分成形後スプレーコーティングすることができる。金属シートを打抜いて一方の端の閉じた円筒体を生成させるD&I型の缶は、一般にスプレーコーティングされる。蓋は一般にロールコーティングされる。本発明組成物は上記コーティング後、一般に約90～330℃の温度で約5秒～約30分間乾燥される。

【0053】

【発明の効果】本発明の水性塗料組成物は、風味保持性及び加工性に優れ、しかも耐食性、密着性、衛生性等にも優れた塗膜を形成し得るものである。

【0054】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下において単に「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

【0055】〈カルボキシル基含有アクリル系樹脂溶液の製造〉

製造例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素導入口を備えた四ツ口フラスコにブタノール400部を秤取した。次にメタクリル酸174部、スチレン87部、エチルアクリレート29部及びベンゾイルパーオキシaid(75%水湿潤物)14.5部をビーカーに秤取し、よく混合攪拌し、予備混合物を調製した。フラスコ中のブタノールの温度を105℃に加熱し、この温度において前記予備混合物を滴下ロートから3時間に亘って滴下した。同温度で更に2時間保持し、共重合反応を完了させた。次いで2-ブトキシエタノール290部を加えて、粘度370センチポイズ、樹脂酸価390、固形分30%のカルボキシル基含有アクリル系樹脂溶液Aを得た。

【0056】〈エポキシ樹脂溶液の製造〉

製造例2

エピコート828(油化シェル社製エポキシ樹脂、エポキシ当量約190、粘度約130ポイズ、25℃)505部、ビスフェノールA286部、トリ-n-ブチルアミン0.5部及びメチルイソブチルケトン88部を反応容器に入れ、窒素気流下で135℃に加熱したところ、内容物は180℃まで発熱した。このものを160℃まで冷却し、約3時間反応を行なってエポキシ価0.025、溶液粘度(25℃における樹脂分40%のブチルカルビトール溶液のガードナーホルト粘度)Z₂の90%エポキシ樹脂溶液Bを得た。

【0057】製造例3

エピコート807(油化シェル社製エポキシ樹脂、エポキシ当量約170、粘度約130ポイズ、25℃)462部、ビスフェノールF274部、トリ-n-ブチルアミン0.5部及びメチルイソブチルケトン82部を反応容器に入れ、窒素気流下で135℃に加熱したところ、内容物は180℃まで発熱した。このものを160℃ま

で冷却し、約 3 時間反応を行なってエポキシ価 0.024、溶液粘度（25℃における樹脂分 40% のブチルカルピトール溶液にガードナーホルト粘度）Z₂ の 90% エポキシ樹脂溶液 C を得た。

【0058】〈ポリエステル樹脂の製造〉

製造例 4

四ツ口フラスコにジエチレングリコール 32.9 部、ネオペンチルグリコール 40.0 部、アジピン酸 19.7 部、無水フタル酸 20.0 部を仕込み、200~220℃に加熱し、酸価が 5 以下になるまで反応した。次に 160℃まで冷却し、無水ピロメリット酸 25.1 部を加えそのまま反応を続け、酸価が 3.0 になった時点で反応を終了させた。80℃以下に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル 15.2 部を加えてポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂の固形分は樹脂酸価 30、水酸基価 189、重量平均分子量 7,000 であり、ガラス転移温度は 70℃以下であった。得られたポリエステル樹脂溶液に対してジメチルエタノールアミン 9.9 部および水を添加して固形分 30% の透明な水性ポリエステル樹脂溶液 D を得た。

【0059】製造例 5

四ツ口フラスコにネオペンチルグリコール 70.3 部、アジピン酸 20.4 部、無水フタル酸 13.8 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 25.1 部を仕込み、200~220℃に加熱し、酸価が 5 以下になるまで反応した。次に 160℃まで冷却し、無水トリメリット酸 13.4 部を加えそのまま反応を続け、酸価が 2.5 になった時点で反応を終了させた。80℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル 14.7 部を加えてポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂の固形分は樹脂酸価 25、水酸基価 162、重量平均分子量 10,000 であり、ガラス転移温度は 70℃以下であった。得られたポリエステル樹脂溶液に対してジメチルエタノールアミン 10.3 部および水を添加して固形分 30% の透明な水性ポリエステル樹脂溶液 E を得た。

【0060】製造例 6

四ツ口フラスコにエチレングリコール 15.7 部、ネオペンチルグリコール 26.3 部、イソフタル酸 48.5 部、無水マレイン酸 9.5 部を仕込み窒素ガスを導入しつつ攪拌下で 20℃に加熱し、酸価が 5 以下になるまで反応した後、100℃まで冷却し、n-ブタノール 87 部を仕込み、滴下槽にアクリル酸 6 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 9 部、スチレン 15 部、過酸化ベンゾイル 1.5 部の混合物を 3 時間にわたって滴下した。その後、105℃に保ち 1 時間反応し、過酸化ベンゾイル 0.2 部を添加し、1 時間反応させた後、冷却してポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂の固形分は樹脂酸価 40.5、水酸基価 152、重量平均分子量 30,000 であり、ガラス転移温度は 70℃以下であった。得られたポリエステル樹脂溶液に対してジメチルエ

タノールアミン 7.4 部、水 200 部を添加し、80℃にて減圧下で n-ブタノールとともに水を固形分が 50% となるまで留去した後、水を加えて固形分 30% の透明な水性ポリエステル樹脂溶液 F を得た。

【0061】製造例 7（比較用）

四ツ口フラスコにエチレングリコール 12.9 部、ネオペンチルグリコール 21.6 部、アジピン酸 23.3 部、テレフタル酸 26.5 部を仕込み窒素ガスを導入しつつかきまぜながら 230℃に加熱し、酸価が 5 以下になるまで反応し、次に 160℃まで冷却しアジピン酸 15.8 部を添加し、更に反応を続け酸価が 3.5 になった時点で反応を終了させた。80℃以下に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル 17.5 部を加えてポリエステル樹脂溶液を得た。得られた樹脂の固形分は樹脂酸価 35、水酸基価 105、重量平均分子量 4,800 であり、ガラス転移温度は 70℃以下であった。得られたポリエステル樹脂溶液に対してジメチルエタノールアミン 4.8 部および水を添加し、固形分 30% の透明で粘稠な水性ポリエステル樹脂溶液 G を得た。

【0062】製造例 8（比較用）

四ツ口フラスコにジメチルテレフタレート 492 部、エチレングリコール 252 部、ネオペンチルグリコール 281 部、酢酸亜鉛 0.07 部、三酸価アンチモン 0.15 部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 160~220℃に加熱しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留出した後、このものにイソフタル酸 411 部、アゼライン酸 209 部を仕込み 180~240℃でエステル化反応させた。酸価が 2.0 以下になったところで、徐々に減圧し、1mmHg 以下、260℃で 6 時間減圧重合させた後、80℃以下に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテルを加えて固形分 70% のポリエステル樹脂溶液 H を得た。得られた樹脂の固形分は樹脂酸価 1.2、水酸基価 9、重量平均分子量 30,000 であり、ガラス転移温度は 70℃以下であった。この樹脂は酸価が低いのでジメチルエタノールアミンを加えても水性化できなかった。

【0063】〈フェノール樹脂溶液の製造〉

製造例 9

ビスフェノール A 228 部、水 228 部、水酸化ナトリウム 2 部、37% ホルマリン水 202 部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、80~85℃に昇温し、3 時間反応させた。ついで同温度で硫酸 4 部を加えて反応をつづけ、20 部の水を 2 時間かけて加熱脱水させた。このあと過剰の硫酸を中和するため水酸化ナトリウムを加え pH=6~7 にした。ついで減圧度 700mmHg にて加熱し、脱水、脱溶剤および脱遊離ホルムアルデヒドを行なった。濃度 70% に到達した時点で n-ブタノールにより 120℃乾燥における不揮発分（JIS K 6909 による、以下同様）が 60% になるように希釈してフェノール樹脂溶液 I を得た。得られたフェノール

樹脂は 1 分子当りメチロール基（アルキルエーテル化されたものも含む）を平均 2.0 個有しており、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）による数平均分子量は約 2,000 であった。

【0064】製造例 10

攪拌機、還流冷却器及び温度計付きの反応装置にフェノール 150 部、パラクレゾール 850 部、80%パラホルムアルデヒド 583 部および n-ブタノール 300 部を仕込み、酢酸マンガンを添加して反応系の pH を 6.2 に調整したのち徐々に昇温させた。温度が 110℃に到達後常圧下の還流状態で 5 時間反応させ、さらに 35~60 Torr の減圧下で共沸による脱水を行なった。40 Torr で内温が 125℃になった時、脱水反応を終了し、次いでエチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈してガードナー色数が 1、120℃乾燥における不揮発分が 60%のフェノール樹脂溶液 J を得た。溶剤希釈前のフェノール樹脂をアセチル化した後、¹H-NMR 分析を行なった結果によれば、前記式〔2〕によるメチレン結合と前記式〔3〕によるジメチレンエーテル結合とのモル比が前者：後者の比で 43：57 であり、GPC による数平均分子量は約 1,280 であった。また得られ*

配合

(1) アクリル系樹脂溶液 A	150 部
(2) エポキシ樹脂溶液 B	283 部
(3) n-ブタノール	86 部
(4) 2-ブトキシエタノール	47 部
(5) 脱イオン水	3.2 部
(6) ジメチルアミノエタノール	5.3 部
(7) ジメチルアミノエタノール	9.5 部
(8) フェノール樹脂溶液 I	50 部
(9) 脱イオン水	466 部
(10) ポリエステル樹脂水溶液 D	233 部

合計

【0067】反応容器に前記 (1)~(4) を入れ、窒素気流下で 115℃に加熱し、樹脂成分を溶解せしめた。溶解後 105℃まで冷却し、(5)~(6) の順に加え、105℃で 3 時間保持した。反応生成物はアクリル系樹脂/エポキシ樹脂の固形分重量比が 15/85 である。反応は、酸価を測定して追跡し、反応終点では酸価 51 であった。次いで 3 時間後に (7) を添加し、5 分後に (8) を添加し、105℃で 30 分間ホットブレンダーした。その後、(9) を 30 分間に亘って添加して十分に攪拌を行なった。次いで (10) を攪拌下に 15 分間かけて徐々に添加して固形分 30%の安定な水性塗料を得た。

※

配合

(1) エポキシ樹脂溶液 B	283 部
(2) n-ブタノール	121 部
(3) 2-ブトキシエタノール	117 部
(4) メタクリル酸	27 部

* たフェノール樹脂は 1 分子中に平均して 2.0 個のメチロール基（アルキルエーテル化されたものも含む）を有していた。

【0065】製造例 11（比較用）

ビスフェノール A 228 部、水 228 部、水酸化ナトリウム 2 部、37%ホルマリン水 162 部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、80~85℃に昇温し、2 時間反応させた。ついで水酸化ナトリウム 9 部、37%ホルマリン水 81 部を加え、80℃にて 1 時間メチロール化させた。このあと過剰の水酸化ナトリウムを中和するため硫酸を加え pH=6~7 にした。ついで減圧度 700 mmHg にて加熱し、脱水、脱溶剤および脱遊離ホルムアルデヒドを行なった。濃度 70%に到達した時点で n-ブタノールにより 120℃における不揮発分が 60%になるように希釈してフェノール樹脂溶液 K を得た。得られたフェノール樹脂は 1 分子当りメチロール基（アルキルエーテル化されたものも含む）を平均 4.5 個有しており、GPC による数平均分子量は約 420 であった。

【0066】〈水性塗料組成物の製造〉 実施例 1

150 部
283 部
86 部
47 部
3.2 部
5.3 部
9.5 部
50 部
466 部
233 部
1,333 部

※【0068】実施例 2

実施例 1 において、ポリエステル樹脂水溶液 D のかわりに固形分 30%のポリエステル樹脂水溶液 E を使用する以外は、実施例 1 と同様に行ない安定な水性塗料を得た。

【0069】実施例 3

40 実施例 1 において、ポリエステル樹脂水溶液 D のかわりに固形分 30%のポリエステル樹脂水溶液 F を使用する以外は、実施例 1 と同様に行ない安定な水性塗料を得た。

【0070】実施例 4

17

- (5) スチレン
- (6) アクリル酸エチル
- (7) 過酸化ベンゾイル
- (8) ジメチルアミノエタノール
- (9) フェノール樹脂溶液 I
- (10) 脱イオン水
- (11) RBA233 (注1)
- (12) ジメチルエタノールアミン
- (13) 脱イオン水
- 合計

【0071】反応容器に前記(1)～(3)を入れ、窒素気流下で115℃に加熱し、樹脂成分を溶解せしめた。次いで(4)～(7)の混合物を1時間で滴下し、更に115℃で2時間反応させた。その後105℃まで冷却し、(8)を添加し、5分後に(9)を添加し、105℃で30分間ホットブレンドした。その後(10)を30分間に亘って添加して充分に攪拌を行なって混合物を得た。別に、(11)、(12)および(13)を混合、中和してポリエステル樹脂水溶液を得た。このものを上記混合物中に攪拌下に15分間かけて徐々に添加して固形分30%の安定な水性塗料を得た。

(注1) RBA233:協和発酵(株)製の、アクリル変性飽和ポリエステル樹脂(樹脂酸価40、水酸基価45、重量平均分子量約50,000)のブチルセロソルブ溶液、固形分70%。

【0072】実施例5

実施例1において、(10)ポリエステル樹脂水溶液Dの量を233部から350部に変更する以外は実施例1と同様に行なった。

【0073】実施例6

実施例1において、(8)フェノール樹脂溶液Iの量を50部から100部に変更し、(9)脱イオン水の量を466部から516部に変更する以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0074】実施例7

実施例1において、フェノール樹脂溶液Iのかわりにフェノール樹脂溶液Jを使用する以外は実施例1と同様に行なって安定な水性塗料を得た。

【0075】実施例8

実施例4において、フェノール樹脂溶液Iのかわりにフェノール樹脂溶液Jを使用する以外は実施例4と同様に行なって安定な水性塗料を得た。

【0076】実施例9

実施例6において、フェノール樹脂溶液Iのかわりにフェノール樹脂溶液Jを使用する以外は実施例6と同様に行ない安定な水性塗料を得た。

【0077】比較例1

実施例1において、フェノール樹脂溶液Iのかわりにフェノール樹脂溶液Kを使用する以外は実施例1と同様に行ない水性塗料を得た。

18

- 13. 5部
- 4. 5部
- 3部
- 14. 8部
- 50部
- 466. 2部
- 100部
- 4. 5部
- 128. 5部
- 1, 333部

【0078】比較例2

実施例1において、ポリエステル樹脂水溶液Dのかわりにポリエステル樹脂水溶液Gを使用する以外は実施例1と同様に行ない水性塗料を得た。

【0079】比較例3

実施例1において、ポリエステル樹脂水溶液D233部のかわりにポリエステル樹脂溶液H100部をエチレングリコールモノブチルエーテル133部に溶解してなるポリエステル樹脂希釈液233部を使用し、(8)を添加した後に、上記ポリエステル樹脂希釈液を加え、105℃で30分間ホットブレンドし、その後(9)を30分間に亘って添加し充分に攪拌を行なう順とする以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。得られた水性塗料は分散状態が不良で粗大粒子が観察された。(実施例1において、ポリエステル樹脂水溶液233部のかわりに上記ポリエステル樹脂希釈液233部を使用する以外は実施例1と同様に行なった場合、相溶性が悪く高粘度化し塗料化できなかった。)

【0080】比較例4

実施例1において、(10)ポリエステル樹脂水溶液Dを使用しない以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0081】比較例5

実施例1において、(8)フェノール樹脂溶液Iを使用せず、かつ(9)脱イオン水の量を466部から411部に変更する以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0082】比較例6

実施例1において、(10)ポリエステル樹脂水溶液Dの量を233部から550部に変更する以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0083】比較例7

実施例1において、(8)フェノール樹脂溶液Iの量を50部から275部に変更し、かつ(9)脱イオン水の量を466部から691部に変更する以外は実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0084】比較例8

実施例1において、(8)フェノール樹脂Iの量を50部から100部に変更し、かつ(9)脱イオン水の量を466部から491部に変更し、かつ(10)ポリエス

テル樹脂水溶液の量を233部から350部に変更する以外、実施例1と同様に行なって水性塗料を得た。

【0085】上記実施例および比較例で得られた各水性塗料について、塗膜の密着性、耐沸騰水性、加工性、水抽出液フレーバー性および塗料の経時安定性について試験を行なった。試験方法は下記方法に従って行なった。試験結果を後記表1に示す。

【0086】試験方法

試験塗板の作成：厚さ0.3mmのアルミニウム板に乾燥塗膜重量が120mg/100cm²となるようにバーコータにて塗装し、100℃で2分間セッティングした後、乾燥機にて素材到達最高温度が260℃となるよう雰囲気温度280℃、風速25m/分の条件で30秒間焼付けて試験板を得た。この試験板を密着性、耐沸騰水性、加工性の各試験に供した。また厚さ0.1mmのアルミ箔を厚さ0.3mmのアルミニウム板のかわりに使用し、乾燥機の雰囲気温度を275℃とする以外は、上記試験板の作成と同様にして水抽出液フレーバー性試験用の試験板を得た。

【0087】密着性：試験塗板の塗膜面にナイフを使用して約1.5mmの幅で縦、横それぞれ11本の切り目をゴバン目状に入れる。24mm幅のセロハン粘着テープを密着させ、強く剥離した時のゴバン目部の密着性を観察する。

○：全く剥離なし

△：若干剥離あり

×：著しい剥離あり

【0088】耐沸騰水性：試験塗板を100℃、30分、沸騰水中に浸漬後、塗膜をセロハン粘着テープ剥離により上記密着性の試験と同一の評価法で判定する。

○：全く剥離なし

△：若干剥離あり

×：著しい剥離あり

【0089】加工性：20℃の室内にて、特殊ハゼ折り型デュポン衝撃試験器を用い、下部を2つ折にした試験塗板の折曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を2枚挟み、試験器にセットし、接触面が平らな厚さ1kgの鉄のおもりを高さ50cmから落下させて折曲げ部に衝撃を与えた後、折曲げ先端部に印加電圧6.5Vで6秒間通電し、折曲げ先端部20mm幅の電流値(mA)を測定する。

○：0.5mA未満

△：0.5mA以上で、かつ5mA未満

×：5mA以上

【0090】水抽出液フレーバー性：厚さ0.1mmのアルミ箔に塗装してなる試験片を、塗布面積1cm²当り活性炭で処理した水道水が1mlとなるように該処理水を満した耐熱ガラス製ボトルに入れ、ふたをして、125℃、30分間殺菌処理後、内容液のフレーバーテストを実施する。

○：全く変化が認められない

△：若干変化あり

×：著しく変化あり

【0091】塗料の経時安定性：供試する水性塗料100mlを内容量100mlのガラス製広口ビンに入れて密封し、50℃の恒温槽中に1ヶ月間保存した後開封して調査し、液面に皮張りの有無、水性塗料の粘度、分散粒子の平均粒径を調査し、総合的に状態変化を保存前と比較する。

○：ほとんど変化なし

△：若干変化あり

×：著しく変化あり

【0092】

【表1】

表 1

	密 着 性	耐沸騰水性	加 工 性	水 抽 出 フレーバー 性	塗料の経時 安定性
実施例 1	○	○	○	○	○
〃 2	○	○	○	○	○
〃 3	○	○	○	○	○
〃 4	○	○	○	○	○
〃 5	○	○	○	○	○
〃 6	○	○	○	○	○
〃 7	○	○	○	○	○
〃 8	○	○	○	○	○
〃 9	○	○	○	○	○
比較例 1	○	○	×	△	○
〃 2	○	△	○	△	○
〃 3	○	○	△	○	×
〃 4	○	○	△	○	○
〃 5	△	△	○	○	○
〃 6	○	△	○	△	△
〃 7	○	○	×	△	△
〃 8	○	△	○	△	○

フロントページの続き

(72)発明者 粉川 共生
 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 17 番 1 号 関
 西ペイント株式会社内